

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-344665

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 05-140703

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1993

(72)Inventor : YAMAMOTO TETSUYA

NAKA AKIO

HORI YUKIKO

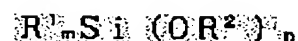
YONEDA TADAHIRO

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermal recording material excellent in water resistance, oil resistance, sticking resistance and surface gloss by successively laminating a thermal color forming layer and a protective layer composed of a mixture of a specific silane compd. and a water dispersible polymer on a support.

CONSTITUTION: A coating soln. prepared by dispersing a known leuco dye, a known coupler, other various necessary additives and auxiliary agents in a proper binder is applied to a support such as paper or a plastic film and the formed coating layer is dried to form a thermal color forming layer. Separately, a silane compd. A represented by formula (wherein R1 is H, a lower alkyl group or an aryl group, R2 is H or an acyl group, m is 0 or 1, n is 3 or 4 and m+n is 4) mixed with a water-soluble polymer B obtained by hydrolysis and condensation in an aq. solvent to prepare a coating compsn. which is, in turn, applied to the thermal color forming layer to laminate a protective layer. The wt. ratio



A/B of the components A, B in the coating compsn. is 10-0.1 (the component A is converted to  $R_1^m SiO_{4-m/2}$  and the component B is converted to a solid).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-344665

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I           | 技術表示箇所  |
|---------------------------|------|---------|---------------|---------|
| B 4 1 M 5/26              |      | 6956-2H | B 4 1 M 5/ 18 | 1 0 1 E |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-140703

(22) 出願日 平成5年(1993)6月11日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 山本 哲也

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 中 昭夫

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 堀 由貴子

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 感熱記録材料に関し、特に耐火性、耐油性等に優れ、耐スティック性、表面光沢、印字濃度にも優れた感熱材料を提供する。

【構成】 本発明は、特定のシラン化合物を水溶媒中で加水分解縮合して得られた水溶性重合体 (A 成分) と、重合性単量体を乳化重合して得られる水分散重合体 (B 成分) を特定の比率で混合して得られるコーティング用組成物を保護層として設けたことを特徴とする感熱記録材料である。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に感熱発色層を設けた感熱記録材料において、該感熱発色層の表面に A 成分；下記一般

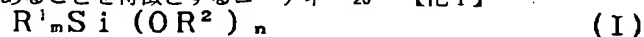


式 (I)

【化 1】

R<sup>1</sup> は同一または異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基または炭素鎖に直結した官能基を表し、R<sup>2</sup> は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表し、m は 0 もしくは 1、n は 3 もしくは 4 で、かつ m + n = 4 である。

で示されるシラン化合物 A を、水溶媒中で加水分解縮合して得られた水溶性重合体と、B 成分；重合性単量体を水中で乳化重合して得られる水分散重合体を混合して得られ、かつ A 成分と B 成分の重量比 (A/B) が 1.0 ~ 0.1 (ただし、A 成分を R<sup>1</sup><sub>m</sub> Si O<sub>4-m/2</sub> に、B 成分を固形分に換算する) であることを特徴とするコーティ



ング用組成物を保護層として設けたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 支持体上に感熱発色層を設けた感熱記録材料において、該感熱発色層の表面に A 成分；下記一般式 (I)



R<sup>1</sup> は同一または異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基または炭素鎖に直結した官能基を表し、R<sup>2</sup> は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表し、m は 0 もしくは 1、n は 3 もしくは 4 で、かつ m + n = 4 である。

で示されるシラン化合物 A を、界面活性剤存在下に水溶媒中で加水分解縮合して得られた水溶性重合体と、B 成分；重合性単量体を水中で乳化重合して得られる水分散重合体を混合して得られ、かつ A 成分と B 成分の重量比 (A/B) が 1.0 ~ 0.1 (ただし、A 成分を R<sup>1</sup><sub>m</sub> Si O<sub>4-m/2</sub> に、B 成分を固形分に換算する) であることを特徴とするコーティング用組成物を保護層として設けたことを特徴とする感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感熱記録材料に関し、特に耐水性、耐油性等に優れ、耐スティック性、表面光沢、印字濃度にも優れた感熱材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ロイコ染料とフェノール系酸性物質との組合せによる染料系の感熱発色層を有する感熱記録材料は、サーマルプリンター、ファクシミリ、計測機器等の分野で広く応用されており、発色性、紙の白色度、各種記録機器への適応性、経済性等の特長が評価さ

れ、なお、新規な用途を開拓しつつある。用途の拡大につれて感熱記録材料の品質向上に対する要求も多様化、かつ高度化して来ている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】支持体に感熱材料のみが塗工された従来の感熱記録材料では溶剤、水、光、可塑剤等にさらされた場合、画像部の印字が消色したり非画像部が発色したりするという欠点を有する。又、長期間保存した場合にも同様の傾向が見られ、感熱記録材料の保存性向上が要望されている。

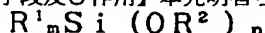
【0004】これら欠点を改善する方法として、感熱層上に保護層を設けることが提案されている。これら保護層を形成するためのバインダーとしては、従来ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、でんぷん類、カゼイン、ポリアクリルアミド系ポリマー、スチレン無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸エステルなどの水溶性高分子物質や、SBSラテックスのような水性エマルジョンが知られているが、耐水性、耐油性が十分

3

でなく、また、耐スティック性が不良で画像形成時に騒音を誘発し、場合によっては塗膜が感熱ヘッドに付着し正常な画像が得られないという問題点を有した。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、



4

支持体上に感熱発色層を設けた感熱記録材料において、該感熱発色層の表面にA成分；下記一般式(1)

【0006】

【化1】

(1)

R<sup>1</sup> は同一または異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基または炭素鎖に直結した官能基を表し、R<sup>2</sup> は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表し、mは0もしくは1、nは3もしくは4で、かつm+n=4である。

【0007】で示されるシラン化合物Aを、水溶媒中で加水分解縮合して得られた水溶性重合体と、B成分；重合性単量体を水中で乳化重合して得られる水分散重合体を混合して得られ、かつA成分とB成分の重量比(A/B)が10~0.1(ただし、A成分をR<sup>1</sup><sub>m</sub>SiO<sub>4-m/2</sub>に、B成分を固形分に換算する)であることを特徴とするコーティング用組成物を保護層として設けたことを特徴とする感熱記録材料が前記問題点を解決することを見出し、本発明に到達した。

【0008】本発明における支持体としては、紙、プラスチックフィルム、合成紙などを使用することができる。

【0009】支持体上に形成する感熱発色層は、公知のロイコ染料、顕色剤、その他必要により後述する各種の添加剤、助剤を適当なバインダーに分散させた塗工液を塗布乾燥して得られるものである。

【0010】ロイコ染料としては、公知のトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物を用いることができる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-5-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロルフフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミ

ノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9(オ-クロルアニリノ)キサントール安息香酸ラクタム)、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(オ-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(オ-クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-4'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、3'-プロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロロフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5

ークロロ-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-( $\alpha$ -メトキシカルボフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5, 6-ベンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン等を挙げることができる。

【0011】塗工液に配合される顔色剤は、前記ロイコ染料と加熱時に反応してこれを発色させる化合物であり、フェノール性物質、有機又は無機酸性物質あるいはそれらのエステルや塩等を用いることができ、例えば、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジプロモフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジクロロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 8-ジメチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、3, 5-キシレノール、チモール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、ノボラック型フェノール樹脂、2, 2'-チオビス(4, 6-ジクロロフェノール)、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、フロログリシンカルボン酸。

【0012】4-tert-オクチルカテコール、2, 2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

【0013】2, 2'-ジヒドロキシフェニル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸プロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ

安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-クロロベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-o-クロロベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-メチルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-n-オクチル、安息香酸、サリチル酸亜鉛、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-5-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸亜鉛、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2-ヒドロキシ-p-トルイル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛、3, 5-tert-ブチルサリチル酸、酒石酸、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸、4-ヒドロキシフタル酸、ホウ酸、チオ尿素誘導体等を挙げることができる。

【0014】又、バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等を用いることができる。

【0015】又、上記塗工液には、前記ロイコ染料、顔色剤及びバインダーと共に、必要に応じて、使用の添加剤、例えば、増感剤、填料、界面活性剤、熱可融性物質等を併用しても良い。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができ、熱可融性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミンとの混合物、安息香酸フェニルエステル、高級直鎖グリコール、3, 4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可融性有機化合物等の50~200℃程度の融点を持つものを挙げることができる。

【0016】感熱発色層の上に形成される保護層はA成分；下記一般式(1)

【0017】

【化1】



R<sup>1</sup> は同一または異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基または炭素鎖に直結した官能基を表し、R<sup>2</sup> は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表し、mは0もしくは1、nは3もしくは4で、かつm+n=4である。

【0018】で示されるシラン化合物Aを、水溶媒中で加水分解縮合して得られた水溶性重合体と、B成分；重合性単量体を水中で乳化重合して得られる水分散重合体を混合して得られ、かつA成分とB成分の重量比（A/B）が10～0.1（ただし、A成分をR<sup>1</sup><sub>m</sub>SiO<sub>4-m/2</sub>に、B成分を固形分に換算する）であることを特徴とするコーティング用組成物を塗布して得られるものであり、以下に該コーティング用組成物について説明する。

【0019】本発明において用いられるシラン化合物（A）としては、一般式（I）を満足するものであれば特に限定されず、その1種以上を使用できる。シラン化合物（A）の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、γ-クロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3，4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3，4-エポキシシクロヘキシルエ

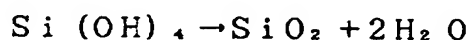
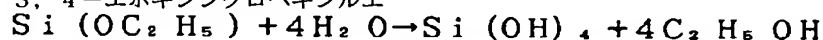
チルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等を挙げることができるが、これらの1種または2種以上を用いることができるが、汎用性の面からはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが望ましい。

【0020】本発明においては、乳化重合物との混合前にシラン化合物の加水分解縮合を乳化剤の存在下、水溶媒液中で行うことが望ましい。ここで用いられる乳化剤は、公知の乳化剤を用いることができるが、シロキサン成分の安定性の面から、アニオン性乳化剤が望ましく、特にドデシルベンゼンスルホン酸塩がより好ましい。この場合の乳化剤の使用量としては、シラン化合物100重量部に対し、0.001から10重量部が好ましく、より好ましくは0.01～5重量部が望ましい。0.01重量部より少ないと保存安定性に劣り、5重量部より多いと形成された重合体の耐水性に劣る場合がある。また、A成分である乳化重合物と混合の後加水分解縮合を行う場合は、乳化重合物が乳化剤を含むため特に加える必要はない場合もある。これらの場合の乳化剤は、シラン化合物の急激な反応を抑制し、ゲル化を防ぐ効果がある。

【0021】シラン化合物の加水分解縮合反応は、0～200℃の温度条件下で行われる。この加水分解縮合反応は、例えばシラン化合物としてテトラエトキシシランを用いた場合、次式で示される。

【0022】

【化2】



【0023】本発明においては、水溶媒中で行われる。本発明に用いられるB成分の重合性単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキ

シル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル

(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリル酸、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンやそれらの該置換誘導体等の芳香族ビニル化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】乳化重合の方法としては、従来公知のあらゆる乳化重合が適用できる。例えば従来公知の重合触媒、水、従来公知の乳化剤、重合性単量体を一括混合して重合する方法、もしくはいわゆるモノマー滴下法、ブレエマルジョン法、シード重合法、多段重合法などの方法により合成することができる。

【0025】乳化重合に用いられる従来公知の重合触媒としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩類；2, 2'-アゾビス (2-アミノプロパン) 二塩酸塩、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸) などの水溶性アゾ系化合物；過酸化水素などを挙げることができる。

【0026】乳化重合に用いられる従来公知の乳化剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウムなどのアニオン性乳化剤；ノニルフェニル基を有するポリエチレンオキサイド、ポリプロピレングリコールとポリエチレンオキサイドのブロックポリマーなどのノニオン性乳化剤；トリメチルステアрилアンモニウムクロライドなどのカチオン性乳化剤を挙げることができる。

【0027】重合温度としては、0~100℃、好ましくは50~80℃、重合時間は1~10時間である。

【0028】本発明において得られるコーティング用組成物は、A成分とB成分の比 (A/B) が重量比で10~0.1 (ただし、A成分を $R_1SiO_{4-2}$ に、B成分を固形分に換算する)、好ましくは3~0.3である。A/Bが3より大きいと屈曲性等の可とう性に劣り、0.3より小さいと耐薬品性、耐水性等に劣ることがある。

【0029】本発明は、成膜性、濡れ性を向上させるために有機溶剤を添加することも可能である。ここで用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類の他、メチルアセテート、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらを混合して用いることも可能である。これらの中でもアルコール類が好ましく用い

られる。これらの有機溶剤の使用量は、全溶媒中の20重量部未満、好ましくは10重量部未満、より好ましくは5重量部未満である。

【0030】本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で硬化剤、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤等の無機、有機各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0031】本発明の感熱記録材料は、紙、プラスチックフィルム、合成紙などの支持体上に公知の手法によって、感熱発色層、更にその上に前記のコーティング剤を塗布、乾燥し、必要であればカレンダー処理することによって保護層を形成させて得られる。保護層の厚みには特に制限はないが、本発明の効果や経済性を考慮すると好ましくは1~10  $\mu m$  の範囲、より好ましくは2~5  $\mu m$  の範囲とするのがよい。

【0032】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、これらは例示の目的で挙げたもので、本発明の範囲を制限するものではない。また以下において部、%はそれぞれ重量部、重量%を表わす。

【0033】(参考例1) 滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水400部、アニオン性乳化剤ハイテノールN08

(第一工業製薬製)の15%水溶液1.4部を仕込み、緩やかに窒素ガスを流しながら80℃に加熱し、ここに過硫酸アンモニウムの10%水溶液4gを投入し、次いで滴下ロートにより、あらかじめ調整しておいたアクリル酸ブチル158.6部、メタクリル酸メチル218.5部、ジビニルベンゼン20.0部をハイテノールN08の15%水溶液24.4部、イオン交換水100.0部で予備乳化しておいた重合性単量体ブレエマルジョンを3時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌を続けた後冷却して重合を終了し、乳化重合物1 (B成分)を得た。

【0034】(参考例2) 参考例1で重合性単量体の組成をアクリル酸ブチル158.6部、メタクリル酸メチル235.5部、メタクリル酸3.0部に代えた他は、参考例1と同様の操作を行い、乳化重合物2を得た。

【0035】(参考例3) 滴下ロート、攪拌機、温度計及び冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水200.0部、ハイテノールN08の15%水溶液30.0部を仕込み、50℃に加熱し、ここにテトラエトキシシラン72.0部、メチルトリメトキシシラン84.5部を滴下ロートにより、1時間かけて滴下し、滴下終了後さらに50℃で1時間攪拌を続けた後、冷却してポリシロキサン水溶液3 (A成分)を得た。

【0036】(参考例4) 参考例3でアルコキシシランの組成をメチルトリメトキシシラン156.5部に代えた他は、参考例3と同様の操作を行い、ポリシロキサン水溶液4を得た。



(参考例5) 参考例1もしくは2と参考例3もしくは4で得られた組成物を表-1に示した配合にて混合し、コーティング剤I~IVを得た。

【0037】

【表1】

| コーティング剤<br>No. | 乳化重合物<br>B成分 | ポリシロキサン水溶液<br>A成分 |
|----------------|--------------|-------------------|
| I              | 1 (50.0)     | 3 (100.0)         |
| II             | 1 (50.0)     | 4 (100.0)         |
| III            | 2 (50.0)     | 3 (100.0)         |
| IV             | 2 (50.0)     | 4 (100.0)         |

10

( ) 内は重量部を示す。

【A液】

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ) | 30部 |
| -6-メチル-7-アニリノフルオラン     |     |
| 10%ポリビニルアルコール水溶液       | 30部 |
| 水                      | 40部 |

【B液】

|                  |     |
|------------------|-----|
| ビスフェノールA         | 30部 |
| 10%ポリビニルアルコール水溶液 | 25部 |
| 水                | 45部 |

【C液】

|                  |     |
|------------------|-----|
| ステアリン酸アミド        | 25部 |
| 炭酸カルシウムA         | 30部 |
| 10%ポリビニルアルコール水溶液 | 20部 |
| 水                | 25部 |

上記組成物をそれぞれサンドミルを使用して粒子径が1  $\mu\text{m}$ になるまで分散を行い、A液、B液、C液を得た。次にA液20部、B液70部、C液10部を混合して感熱発色層用塗工液を調製し、これを秤量50g/m<sup>2</sup>の上質紙の片面に乾燥後の塗布量が5g/m<sup>2</sup>となるように塗布・乾燥し、感熱発色層を形成した。

【0039】次に参考例5で得たコーティング剤I~IVを固形分が10%になるように水を加えて調整し、感熱発色層上に乾燥後の重量が3g/m<sup>2</sup>となるように塗布・乾

燥して保護層を形成した。

【0040】続いて、スーパーキャレンダーを使用して表面の平滑度を3000sec以上となるように処理し、感熱記録材料1~4を得た。

【0041】得られた感熱記録材料1~4の耐水性、耐薬品性、耐スティック性、黒ベタ印字面の黒度を測定し、その結果を表-2に示した。

【0042】

【表2】

| 感熱記録<br>材料 | コーティング剤<br>No. | 耐水性 | 耐薬品性 | 耐スティ<br>ック性 | 黒度   |
|------------|----------------|-----|------|-------------|------|
| 1          | I              | ○   | ○    | 4           | 1.59 |
| 2          | II             | ○   | ○    | 5           | 1.63 |
| 3          | III            | ○   | ○    | 4           | 1.61 |
| 4          | IV             | ○   | ○    | 5           | 1.60 |

【0043】(比較例1~4) 参考例1~4で得た乳化重合物1、2、ポリシロキサン水溶液3、4を感熱発色層上に乾燥後の重量が3g/m<sup>2</sup>となるように塗布・乾燥し

て保護層を形成した。続いて、スーパーキャレンダーを使用して表面の平滑度を3000sec以上となるように処理し、比較感熱記録材料1~4を得た。

50

【0044】得られた比較感熱記録材料の物性測定を実施例1と同様に行い、その結果を表-3に示した。

【0045】  
【表3】

| 比較感熱<br>記録材料 | コーティング剤<br>No.  | 耐水性 | 耐薬品性 | 耐スティ<br>ック性 | 黒度   |
|--------------|-----------------|-----|------|-------------|------|
| 1            | 乳化重合物1          | ×   | ×    | 1           | 0.51 |
| 2            | 乳化重合物2          | ×   | ×    | 1           | 0.47 |
| 3            | ポリシロキサン<br>水溶液3 | ×   | ×    | 1           | 0.31 |
| 4            | ポリシロキサン<br>水溶液4 | ×   | ×    | 1           | 0.31 |

【0046】耐スティック性、黒度；サーマルヘッド印字試験装置（松下電子部品（株））を使用して印字を行った。なお、試験条件は、加電圧-20V、印字速度-2mm/秒であった。この時にスティック現象の有無を観察し、それから黒度の測定を行なった。耐スティック性は以下の規準で行なった。

【0047】5：スティック音なし

4：スティック音小

3：スティック音中

2：スティック音大

部分的な印字とびが見られる

1：スティック音大

全面に印字とびが見られる

また、黒度はマクベス濃度計RO914（Kollmorgen C

o.製）を用いて測定した。

耐水性；感熱記録材料1～4及び比較感熱記録材料1～4をイオン交換水に24時間浸漬し、色に変化のないものを○、黒変等の変化のあるものを×とした。

耐薬品性；感熱記録材料1～4及び比較感熱記録材料1～4を50%エタノール水溶液に5分間浸漬し、色に変化のないものを○、黒変等の変化のあるものを×とした。

【0048】

【発明の効果】本発明は耐水性、耐薬品性等に優れ、かつ耐スティック性、印字濃度にも優れた高性能な感熱記録材料を提供するものである。

【0049】

フロントページの続き

(72)発明者 米田 忠弘

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内